

Abstract of Japanese patent laid-open publication No. Sho 50-16739

This invention relates to the reinforcement material of rubber products which comprise new polyethylene-2,6-naphthalate fiber which has a limit viscosity of 0.5~10 and contains less than 60 equivalent of terminal carboxyl group per 10^6 g of polymer.



特 許 願 (5)

昭和 50 年 6 月 14 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

ゴム補修材

2. 発明者

山口県岩国市日の出町2番1号 大和屋 隆雄 (西条2番)

3. 特許出願人

大和屋北沢商店1番地
(300) 有限会社
代表者 大和屋 隆雄

4. 代理人

東京都千代田区内幸町3丁目1番11号
(昭和ビル)
有限会社
(5572) 弁護士 佐藤 隆雄
昭和50年6月14日

5. 発明の要旨

(a) 明 示 1 通
(b) 要 旨 1 通

特許庁

例 照 書

1. 発明の名称

ゴム補修材

2. 特許請求の範囲

炭素充填率 0.5 ~ 1.0、ポリマー 1.0g 当りの
カルボキシル基含有量が 60 当量以下であ
り、且つ又、屈折率におけるブレイク反射角
 $2\theta = 18.7^\circ$ と $2\theta = 15.6^\circ$ との屈折率比
が 1.75 を超え 5.0 を超えない範囲内にあ
るポリエチレン-2,6-ナフタレート組成によ
り構成されたゴム補修材。

3. 発明の詳細な説明

本発明は前述のポリエチレン-2,6-ナフタ
レート組成によつて構成されたゴム補修材に関
するものである。

最近、耐熱性、寸法安定性の良好なゴム組

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 50-16739

④ 公開日 昭50.(1975) 2. 21

② 特願昭 48-66316

⑦ 出願日 昭48.(1973) 6. 14

審査請求 未請求 (全)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6847 48
6692 48

250B0
250A212.1

明 細 書 要 旨

このゴム補修材は従来の用されている
チレンテフタレート系またはアイロン
のなまものには比べるほどの利点を有し、特
に合成繊維が使用できなかったラジアルタ
ーはベルトッドパイヤスタイヤのベルト状
としても使用できるという利点を有する。
近頃は自動車の高速度化に伴ない、より一
歩のすぐれたゴム補修材が必要とされてい
る。本発明は、よくに耐熱性の良好な
樹脂について研究を重ねた結果、前述の
油をもつポリエチレン-2,6-ナフタレ
ン系は従来のポリエチレン-2,6-ナ
フトレート組成に比べて耐熱性が高く耐熱性の
ゴム補修材となし得ることを見出し、こ
れに到達したものである。

即ち、本発明は、炭素充填率 0.5 ~ 1.0、
ポリマー 1.0g 当りのカルボキシル基含有

特開 昭50-16739

図解の値比が1.73を越え5.00を越えない範囲内にあるポリエチレン-2,6-ナフタレート繊維により構成されたゴム補強材である。

本発明において言う「ポリエチレン-2,6-ナフタレート繊維」とは、ポリエチレン-2,6-ナフタレート繊維重合体又はポリマー線型重合体の95モル以上（好ましくは98モル以上）がエチレン-2,6-ナフタレートである共重合体によって構成される配向結晶化繊維を称する。

該共重合体は5モル以下の割合で共重合させる他の成分としては、エスカル形炭素の各即シカルボン酸、オキシ化合物、オキニカルボン酸が使用可能であるが、該成分の量が5モルを越えると繊維の強度が低下し耐熱性が悪化するのを好ましくない。

上記の繊維重合体及び共重合体には、少くも炭素剤、滑剤剤を含んでも良く、又ゴムとの接着性を改善する添加剤を含んでもよい。

本発明のゴム補強材を構成するポリエチレン

-2,6-ナフタレート繊維は、強度比厚が1.0（好ましくは1.0-1.0）の範囲内にあることが必要である。ことに言う「強度比」とは繊維のフェノールとオルトジクロロベン（混合比6:4）に溶解して5℃で測定した粘厚から算出される値である。この強度比が0.5未満の繊維はゴム補強材として充分熱及び機械的性質をもたず、又強度比厚1.0を越える繊維は工業的に製造が不可能な。

また、本発明では、上記繊維における末端カルボキシル基含有量がポリマー100当り10%以下でなければならない。

繊維中の末端カルボキシル基含有量が10%より多いと繊維の劣化が著るし、ゴム補強材としての熱性が低下する。

ポリエチレンナフタレート繊維の重合繊維中の不純カルボキシル基含有量が15%以下でなければ繊維の劣化が生ずるゴム補強材にならないとされているが

本明で用いるポリエチレン-2,6-ナフタレート繊維の割合は、末端カルボキシル基含有量が15%以下より多くても、即ち15-60%当り100%の範囲でも劣化が生じない。ゴムとの接着性の考慮すれば末端カルボキシル基含有量が多い方が良く、15-55%当り100%の範囲が好ましい。

本発明のゴム補強材を構成するポリエチレン-2,6-ナフタレート繊維は、前述の如き特性に加え、従来公知のポリエチレン-2,6-ナフタレート繊維には全く見られない新規な結晶構造を有する。

この結晶構造はX線回折法による赤道方向の回折強度分布曲線においてブラッグ反射角 $2\theta = 18.7^\circ$ における回折強度と $2\theta = 15.6^\circ$ における回折強度との相対強度比で表わされる回折強度比(%)が1.73を越え5.00を越えない範囲内にあることに基づいて定められる。

め、算出はより下記(1)式によつて求められる。

X線回折条件

電子線微細線 D-90型使用

5.5KV x 20mA

ニッケルフィルター使用

ダイバースエンススリット 0.15mm

スキャタリングスリット 1°

レシービングスリット 0.4mm

$\lambda = 1.542 \text{ \AA}$

$$X = \frac{I_{018.7^\circ} - I_{a18.7^\circ}}{I_{015.6^\circ} - I_{a15.6^\circ}} \quad \dots (1)$$

(但し、 $I_{018.7^\circ}$ 及び $I_{015.6^\circ}$ はそれぞれ配向結晶化した繊維のX線回折強度分布曲線におけるブラッグ反射角 $2\theta = 18.7^\circ$ 及び $2\theta = 15.6^\circ$ での回折強度(ピークの高さ) $I_{a18.7^\circ}$ 及び $I_{a15.6^\circ}$ はそれぞれ非晶に相当する回折強度である)

特 80-167

従来公用のポリエチレン—2,6—ナフタレン
ト紙は、プラグ傾角 $2\theta = 15.6^\circ$ のピーク
がなく $2\theta = 18.7^\circ$ には殆んどピークがないた
め相配の箇所強度比は約 1.2 となりきわめて
小さく、前述の如き四折強度比 (1.75 を超
え 5.00 を越えないような結晶構造をもつ紙は
は全く新規なものである。

以上の如き諸条件を満足する織機は、生産
7.0g/μ以上、伸着15%以下、タフネス
215g/μ以上、ヤング率2000μ/mm²以上
であり、しかも伸取率が20%以下で、
すぐれた機械的性質及び寸法安定性を有する。

次に該曲線は、驚くべきことに雷発法の燃
 点よりも約1 Gで以上高く、通常285℃以上
 の自由炭燃点及び290℃以上の雷発燃点を示
 す。ここに當り「自由炭燃点」とは、パーキン
 エルヤー社製D50-I型を用い、試料量8.5
 g、昇温速度10℃/分の条件下で自由炭にて
 測定したD80曲線において吸熱ピークが表わ
 れる温度を指し、「雷発燃点」とは米国特許第

3. 6 : 6. 8. 5. 2. 4. 明細書に開示の方法 R
 4. 決定される極点である。(一般に同一角
 5. 度軸上は同密度軸線より若干高温になる

因えて、節制の臨場は從來公知の如く：
 シー 2, 6 - ナフタレート樹脂に比べ耐熱
 性もよく良好である。因ち、脱熱 2：
 60 分間脱熱後処理した後の強度維持率
 50% 以上であり（從來の樹脂は高々 50%
 あり）、且つ伸度、ヤング率の変化も少
 い。又脱熱 50 分間の時間前白収縮率
 した後の強度維持率は 65% 以上であり
 減縮率は高々 50% 程度である）。更に
 特性もすぐれている。

このような新規なポリエチレン-2,6-ナ
タレート繊維は、断面直径0.5μ以上
くばらるゝ以上で東端カルボキシル基
の充分小さいポリエチレン-2,6-ナ
トキ。溶解し、紡糸孔の1孔当りの断面
(Amm^2)が0.049~5.14 cm^2 の紡
糸量して下式(1)(2)式を満たす紡糸量

で紡糸し、且つ紡糸引取速度（ cm/min ）及び紡糸ドラフト率（ cm/cm ）を下記（1）式を満足する範囲にして紡糸することによつて好適に製造することとなる。

$$28.67) + 30.24 \geq T \geq 35.7(*) + 27.93 \dots \text{ and}$$

$$T \geq (738.9) - 88.6) \sqrt{A} + 351.6 \dots\dots\dots (B)$$

5500 ၁၁ ၈ ၆ 10000 ၆၈

$$-7.03 \times 10^{-3} \text{ W} + 2.37 \text{ W} = 80.4227 \text{ W} + 198 \dots \dots \dots (V)$$

(3) 但し、(第1項)式における α はポリマーの極限
、係数)

この方法によれば、組込や無組込工程は全く
不要であり、品質の生産性で組込の比力と利便
の両方をもつ設備を得ることが出来る。

本発明のゴム補修材は、前述の補修材を数枚重ねて下盤りを構成し、更に復原を求めて上盤りを構成してコード状としたものである。

コードの登録は従来公知の方法で行うことと出

シグマ。寸法安定性が良好であり、更
が非磁性で、極めていゝため、高感度結
晶アルタイア又はバルタツトパイアスタ
ット試料を得、高感度検出用ゴムベ
ラ材、高感度検出ソベルトの部材等と
なつてゐる。

四 五 六

極限粘度は6.7のポリエチレン-2、
タレートと孔径0.55μmの円形紡糸孔
有する紡糸口金を用いて紡糸速度31
回転/分、7500rpm/minの速度
で255g/minのヤーンを得た
ヤーンをんとする。

比較のため、同じポリエチレン-2,
タレートと同じ条件で初めする50℃
環境で急取った。このキーンは140

ート上で電熱処理して1000/minで巻取り26220/48132のヤーンを得た。(得られたヤーンを白とする。)

それぞれのヤーンの性質を第1表に示す。

第 1 表

ヤーンの呼称	A	B
固有粘度	0.61	0.61
米価100g(100/100)	41.2	41.2
粘度 (g/dl)	8.10	8.35
粘度 (g)	9.5	4.1
ヤング率 (kg/cm ²)	2510	2700
沸水収縮率 (%)	1.6	2.5
180℃乾燥収縮率 (%)	2.8	4.8
240℃ / (%)	4.2	10.4
伸縮率 (%)	3.24	0.92
自然長 (%)	291.4	27.4

又、ヤーンAに以下の熱処理を行った結果を第2表に示す。

25分間熱処理した。

それぞれのヤーンから得たコードの加工時、封管中熱処理及びゴム中熱処理時の応力維持率を示す。

第 2 表

使 用 し た ヤ ー ン	A	B
コード加工時応力維持率 (%)	82.6	77.6
コード伸率 (%)	16.4	11.5
封管中応力維持率 (%)	40.1	34.5
ゴム中応力維持率 (%)	55.0	46.0
備 考	本発明	比較例

特許出願人 特 許 公 司

特開 昭50-167

第 2 表

処理条件	粘度 (g/dl)	ヤング率 (kg/cm ²)	ヤング率 (kg/cm ²)
未処理	8.10	—	2510
180℃×6hr	6.06	7.48	2150
230℃×1hr	7.70	9.5	2350
250℃×1hr	7.87	9.1	2470
250℃×1hr	4.15	7.6	2360

次に、それぞれヤーンA及びヤーンBにヤーン4本を合わせて1本の太いヤーンをこの太いヤーン2本を併せて8本×2本(300×300T/mm)のコードをこのコード2.0mmと水1.0mmを併せてガラス管中に封入した。封入を180℃の油中に4時間浸漬した。一方、コードをゴムラックスレーブ、ポリマリン配合接着剤で封入し、天然ゴムに封入し、235℃で50mm/minの速度

4. 実施例以外の説明書

伊勢ヶ丘 2 番 1 号 山 口 県 警 署 第 1 号

山 口 県 警 署 第 1 号 山 口 県 警 署 第 1 号